

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200125005

UDC _____

厦门大学硕士学位论文

利用配位聚合物进行水簇和手性对称性破缺的研究

The Study of Water Clusters and chiral symmetry
breaking by coordination polymers

吴艳嵘

指导教师姓名: 黄荣彬 教授

龙腊生 副教授

郑兰荪 教授

申请学位级别: 硕士

专业名称: 无机化学

论文提交日期:

论文答辩时间:

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2004 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：吴艳嵘

2004 年 5 月 25 日

目录

| | |
|--------------------------|----|
| 摘要 | I |
| Abstract | II |
| 第 1 章 绪论 | |
| 1.1 水团簇研究概况 | 1 |
| 1.2 手性配合物的构筑和拆分 | 5 |
| 1.3 利用水热反应进行有机配体合成 | 10 |
| 1.4 参考文献 | 11 |
| 第 2 章 配位聚合物主体中的水团簇结构 | |
| 2.1 实验部分 | 21 |
| 2.2 结果和讨论 | 23 |
| 2.3 小结 | 45 |
| 2.4 参考文献 | 46 |
| 第 3 章 手性配合物的构筑及拆分 | |
| 3.1 实验部分 | 49 |
| 3.2 结果和讨论 | 51 |
| 3.3 小结 | 59 |
| 3.4 参考文献 | 60 |
| 第 4 章 水热反应在有机合成中的应用 | |
| 4.1 实验部分 | 61 |
| 4.2 结果和讨论 | 63 |
| 4.3 小结 | 68 |
| 4.4 参考文献 | 69 |
| 附录 | |
| 1 原子坐标和各向同性参数 | 70 |
| 2 测试谱图 | 77 |
| 3 在学期间发表论文 | 92 |
| 致谢 | 93 |

摘要

本研究分为三部分工作：把配位聚合物作为模型体系研究水团簇的结构及其稳定性，构筑手性配位聚合物并进行手性对称性破缺研究，探索水热反应在有机合成中的应用。

第一部分工作中，在 $[\text{Cu}(\text{ADP})(4,4'\text{-bpy})]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ (**1**) ($\text{ADP} = \text{adipate}$), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(\text{SUC})\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$ (**2**) ($\text{SUC} = \text{succinate}$) 和 $[\text{Cu}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SUC})_4(\text{OH})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$ (**3**) 中分别合成得到 $(\text{H}_2\text{O})_4$, $(\text{H}_2\text{O})_8$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_{18}$ 三个新的水团簇。通过考察水簇和主体结构之间的氢键作用，及水簇性质随温度的变化情况，说明了周边主体环境对水团簇结构的形成及稳定性的重要影响。

第二部分工作中，利用亚氨基二乙酸和镍离子，合成得到新的配位聚合物 **4**, $[\text{Ni}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{IDA} = \text{iminodiacetate})$ ，这表明通过选择适当的配体可以得到手性金属中心。通过考察不同合成条件下已有配合物 $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{SUC})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5**) 的 CD 光谱，探讨了影响配位聚合物 **5** 手性对称性破缺的因素，这说明完全有可能通过化学方法控制成核速度，从而实现配位聚合物的手性对称性破缺。

第三部分工作中，利用水热（溶剂热）方法合成得到两个配位聚合物 $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{FUM})(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{solvent})_x$ (**6**) ($\text{FUM} = \text{fumarate}$) 和 $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{EADP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**) ($\text{EADP} = \text{ethyl 3-tert-butyl adipate}$)。在合成配合物 **6** 和 **7** 过程中，分别发生了烯烃水化反应和酯化反应。这说明利用水热法可以有效合成有机物质，这为相应的有机反应提供了一个新的思路。

关键词：配位聚合物；水团簇；手性对称性破缺

Abstract

This work includes the following three parts: 1) the investigation of the structures and their stabilities of water clusters based on the model system of coordination polymers; 2) the construction of chiral coordination polymers and the generation of chiral symmetry breaking and 3) the application of hydrothermal methods in organic synthesis.

In the first section, novel water clusters of $(\text{H}_2\text{O})_4$, $(\text{H}_2\text{O})_8$ and $(\text{H}_2\text{O})_{18}$ were synthesized in $[\text{Cu}(\text{ADP})(4,4'\text{-bpy})]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ (**1**) (ADP = adipate), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(\text{SUC})\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$ (**2**) (SUC = succinate) and $[\text{Cu}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SUC})_4(\text{OH})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$ (**3**) respectively. The investigation on hydrogen bonding interaction between water and host, as well as the temperature-dependent behavior of water cluster shows that the interaction of host and guest plays a key role in the formation of the water cluster.

In the second part, a new chiral coordination polymer, $[\text{Ni}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IDA = iminodiacetate) (**4**), was constructed by iminodiacetic acid and nickel and the result shows that chiral nickel(II) center could be generated if the proper ligand is selected. In order to understand the factor that affects the chiral symmetric breaking of the coordination polymer, the CD spectra of $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{SUC})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5**) were investigated under different synthetic conditions, which reveals that chiral symmetry breaking of coordination polymer can be realized by chemical control of nucleation rate.

In the third part, two new complexes $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{FUM})(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{solvent})_x$ (**6**) and $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{EADP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (EADP = ethyl 3-tert-butyl adipate) (**7**) were synthesized by the hydrothermal reaction respectively. In the complex **6**, hydration of fumarate was realized under the thermal condition, while in complex **7**, selectively esterified dicarboxylate ligand was successfully synthesized. These results indicate that organic compound could be effectively synthesized through hydrothermal reaction, providing a new approach to synthesize corresponding organic compounds.

Key Words: coordination polymer; water clusters; chiral symmetry breaking

第一章 绪论

配位聚合物是一类由过渡金属和有机配体通过共价键组装而形成的具有不同维数的超分子化合物。其组成的丰富多样性和其结构的可调控性,使得配位聚合物在诸多领域:如非线性光学材料、磁性材料、超导材料、选择性吸附和存储、客体交换和催化等方面具有潜在的应用价值^[1-6]。从目前配位聚合物的研究来看,虽然人们对设计配位聚合物以实现结构可调控性的研究日趋成熟,但在以下三个方面的研究还有待进一步的探索:如何把配位聚合物作为模型体系进行水团簇的研究,如何构筑手性配位聚合物材料并实现手性对称性破缺和如何通过水热反应利用配位聚合物合成常规条件下难以合成得到的有机配体。本论文中本人就这三个方面进行了初步的探讨。

1.1 水团簇研究概况

如果要问:什么分子是我们生活中最重要的化学实体?大部分人会选择水。水在人类生活中扮演着基本而重要的角色,并且在很多生物和化学体系中起着重要的作用^[7-8]。虽然水是地球上最丰富的物质,但绝不是一个简单的水而已。它拥有强极性的氢键,这些氢键使它表现出一系列奇特的物理化学性质^[7,9-10]。

水的重要性和性质的反常性吸引人们在理论和实验上^[7,11-53]对水的结构,性质和功能方面进行了大量研究。

小分子水簇的拓扑结构的研究倍受人们的关注。图 1-1 显示的是最重要的小分子水簇结构^[13]。Clary 等人的理论研究预测了这些小分子水簇的最稳定构型^[16],图中已用方框注明。随着激光光谱领域的巨大进展,对小分子水簇的实验研究迅速发展起来。其中, Saykally 等人作出了杰出的贡献。他们发展了 Far-infrared vibration-rotation-tunneling (FIR-VRT)光谱,在一系列漂亮的实验中,表征了二水^[17], 环形三水^[18], 四水^[19]和五水^[20]。光谱实

验确认了三水, 四水, 五水的最稳定结构是二维的环形准平面结构, 这和理论预测的完全吻合^[21]。进一步的研究发现, 更大的水簇拥有三维结构, 而六水是从二维结构到三维结构的过渡态^[7, 21-23]。和其他小分子水簇不同的是, 六水团簇存在着比环形结构更稳定的结构, 比如笼结构、书形和棱柱结构^[22, 24]。

在小分子水簇中, 四水尤其引人注目。根据液体水的简单二结构模型(a simple two-structure model for liquid water), 立方结构的八水团簇可以分解成两个环形四水团簇, 为此人们认为四水是液体水的基本单元, 对四水的研究势必有利于对液体水的理解。理论预测: 按照形成氢键的不同方式, $(\text{H}_2\text{O})_4$ 环形团簇分为五种形式, 如果把位于在环平面上方的自由氢原子设为u, 把位于在环平面下方的自由氢原子设为d, 则五种形式可表示为如图1-2所示。五种形式除了自由氢原子的方向有所不同外, 每个水单体形成氢键的方式也不同。在Cs对称性的水簇中, 两个水单体分别是两个氢键的给予体和接受体, 另外两个水单体则同时既为给予体又为接受体。而在其他四种类型中, 每一个水单体既是一个氢键给予体又是一个氢键接受体。FIR-VRT 光谱研究表明: 对于液体 D_2O 的四水团簇来说, S_4 对称性的 udud 结构能量最小^[19]。到目前为止, 人们已经发现了不少存在于晶体主体中的四水结构^[27-30]。最近有人在一个独特的 Fe_3 团簇结构中发现了具有Cs对称性的四水结构^[30]。

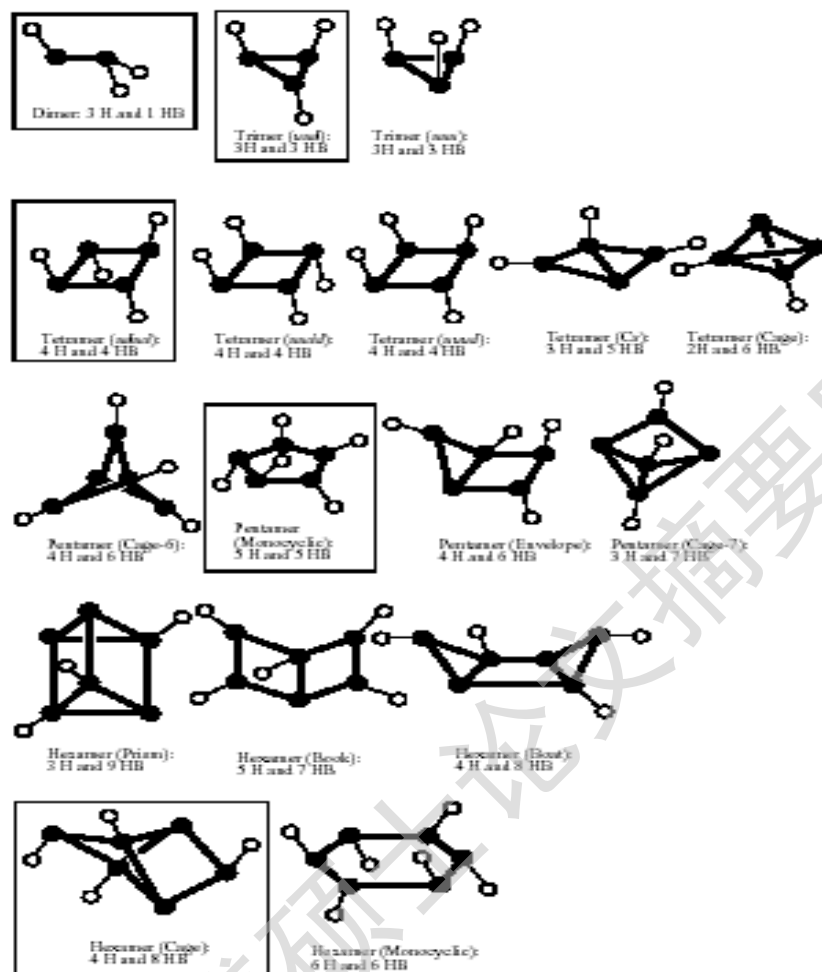
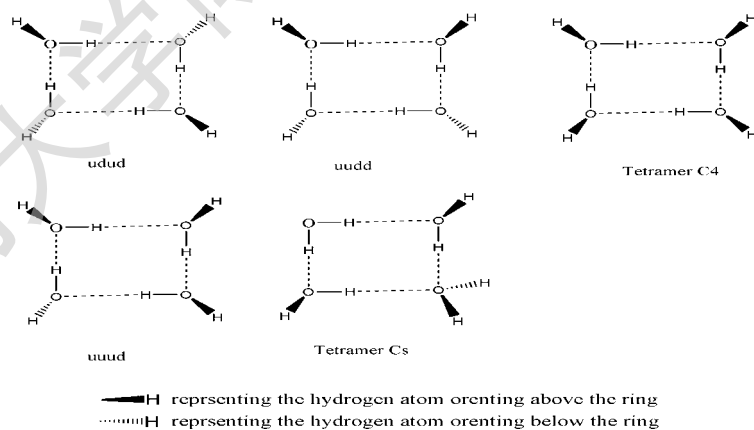
图 1-1 小水团簇的稳定结构 W_n ($n = 2-6$)

图1-2 环形四水结构的五种形式

六水团簇是冰很多形式的建筑元,并且六水也和液体水密切相关。到目前为止,在晶体主体网络结构中已经发现椅式^[31]和船式^[32]的环形六水结构,并利用单晶X-射线衍射进行分析。Saykally 和他的同事表征了六水的笼结构^[22], Nauta 和 Miller 报道了在氦液滴内的准平面结构^[23]。2002年J. N. Moorthy 等人首次报道了在有机超分子主体中的一个高能量的平面环形六水结构^[33]。

由于八水和液体水的结构及冰的表面结构相关,人们对其也进行了不少的研究。理论预测:八水中能量最低的结构是立方结构。两个大致等能量的异构体的对称性为 D_{2d} 和 S_4 ^[34]。两个异构体中的氧原子都处在立方体的每一个拐点上,氢键都沿着每一条边的方向,区别只在于一些氢键连接方式上的细微不同。人们还利用同种理论计算方法预测了八水结构的20种最低能量形式,其中包括了不少非立方的结构^[35]。实验方面,人们分别在气态 $C_6H_6(H_2O)_8$ 团簇^[36]和分子束^[37]中得到了 D_{2d} 和 S_4 两种异构体。首个通过单晶衍射分析方法研究的立方结构的八水团簇是在一个Co的配合物中被发现的^[38],可惜由于该化合物的晶体数据较差,作者无法定位出氢原子。人们在一个超分子有机主体中发现了八水的环形结构,这个结构很接近Ic冰的部分结构^[39]。在铜的配合物中发现一个大环八水结构^[40],在钒的配合物中发现了八水的开放式立方结构^[41]。此外,在Co, Zn和Ni的配合物中也分别存在八水团簇,可惜的是文献作者没有意识到八水团簇的存在,没有对八水团簇进行考察^[43-45]。

从结构上看,低维的水/冰的聚合物是孤立的水团簇和大团簇水之间的过渡态,它们的物理性质和大团簇水更接近,所以除研究离散的水簇外,人们也进行了不少水高聚物的研究。然而对大团簇水的生长情况及这些水簇如何连接成一个大网络结构的研究仍然具有很大的挑战性^[19, 47-48]。目前,只有一些含四水和六水子单元的高聚水的报道^[49-54]。其中,关于含有18员水环的

二维高聚水/冰的文献报道只有1例^[53]。由于这个水团簇O...O的平均键长很接近液体水的键长,所以这个水团簇结构和接近于液体水的结构。另外作者认为主体结构对这个水团簇结构的形成起到了重要的作用,因为主体结构中的孔道没有足够的空间从而限制了这个2D结构进一步生长成3D结构。

人们认为主体结构不仅影响了各种水团簇的生长,而且为稳定水团簇结构提供了不错的环境。为更好地理解水的性质,越来越多的人研究各种主体环境下可能存在的水簇结构并考察主体环境对水簇的影响^[25-33,38-54]。

综上所述,由于水在很多生物和化学过程中起着基本而重要的作用,多年来人们一直致力于水团簇的研究。要更好地理解水的性质,关键是要得到各种环境下水团簇中的各种氢键的结构数据。配位聚合物晶体无疑为考察水团簇结构提供了一个良好主体环境。为此,本论文分别考察了存在于三个配位聚合物载体中 ($[\text{Cu}(\text{adipate})(4,4\text{-bipyridine})]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ (1), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4\text{-bipyridine})]\cdot(\text{succinate})\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$ (2), $[\text{Cu}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{succinate})_4\cdot(\text{OH})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{14}$ (3)) 的三种水团簇结构: 四水, 八水和十八水, 详细报道了这三种水团簇的氢键连接方式, 并通过考察水团簇和周边主体环境之间的氢键作用力, 探讨了主体结构对这三种水团簇的结构稳定性的影响。特别对于十八水团簇, 本论文分别测定了不同温度下水团簇的晶体数据, 通过考察每个参与形成氢键的原子的温度因子随温度的变化情况, 结合氢键键长的变化分析, 找出了这个十八水团簇即将发生相变的可能温度, 并初步提出这个十八水团簇解离后形成新的水簇。

1.2 手性配合物的构筑及拆分

配位聚合物在手性方面的研究首先起源于对生命起源的同手性问题^[55-57]的探讨, 人们希望通过实验由非手性分子合成出具有光学活性手性物质, 借以推测同手性产生的可能过程; 随后由于手性物质, 特别是螺旋结构的物质本身具有诱人的应用前景, 比如光学器件, 对映体拆分, 手性合成和

选择性催化等方面的应用^[57-60]，手性配合物的构筑及拆分问题一直是配位化学领域研究的焦点之一。由于手性结构在超分子水平上主要表现为螺旋结构，所以螺旋结构的配位聚合物研究是手性配位聚合物研究的主要方面，很多单手性链^[61-65]、双手性链^[66-68]，三手性链^[69-71]结构通过自组装产生。人们通过研究螺旋链组成及链间的连接作用力探索手性配位聚合物的构筑方法^[61, 71-76]，特别是由非手性物质构筑手性配合物，并在构筑过程中实现手性拆分^[77-97]的研究倍受人们的关注。这是因为虽然利用手性配体也可以得到手性配合物，但这种方法首先必须解决手性配体的拆分问题，所以利用非手性物质构筑具有光学活性的手性配合物具有更高的应用价值。

自从巴氏德幸运地发现酒石酸铵钠晶体的自发拆分现象以来^[77]，手性拆分的研究在化学，药学和生命有机方面非常活跃^[6, 78-79]。一般而言，一对对映体虽然具有不同的生物活性，物理性质却十分相似，所以难于对一对对映体进行手性拆分。如果没有引入外加物理场或手性基团，获得两个对映体的几率几乎是一样的。一般情况下，手性分子以三种不同的形式结晶^[75, 78]：外消旋化合物（racemic compound, true racemic，两个对映体共同存在于同个凝聚态中）；外消旋共聚物（conglomerate, racemic mixture，即一个凝聚态中只包含一个对映体，所以单个凝聚态是光学活性的，但在整体上因为等量对映体的存在整体样品不显光学活性）；和准外消旋体（pseudoracemate, racemic solid solution，凝聚态中两个对映体无序排列）。其中，只有外消旋共聚物才能在没有引入任何手性辅助剂的情况下在结晶过程中自发拆分得到。巴氏德幸运的前提就是酒石酸铵钠晶体是以外消旋共聚物的形式存在的。

外消旋共聚物的产生意味着自发拆分的发生^[75, 78]。然而从统计上讲，只有5—10 %的外消旋形成外消旋共聚物^[81]。有文献提出：对于螺旋结构来说，可能不同手性链间的堆积比同手性链间的堆积在能量上有效，所以在

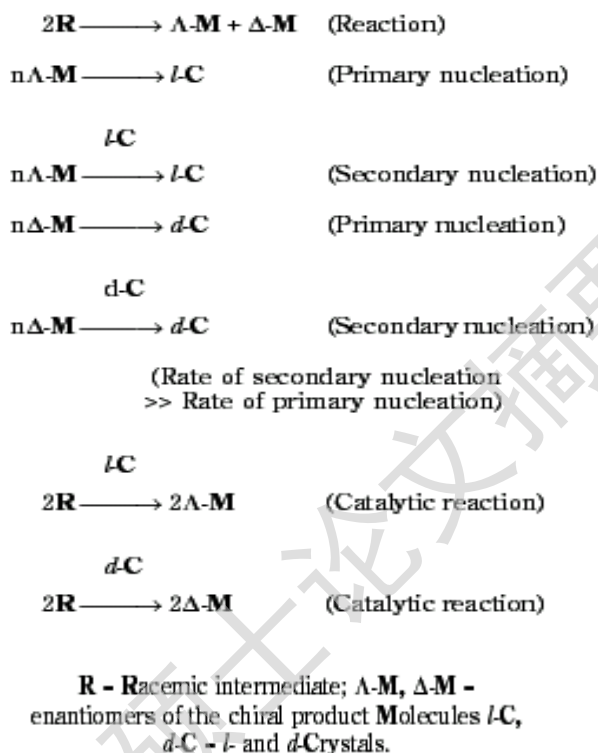
结晶过程中螺旋体大多以“内消旋”或晶体间外消旋形式存在的^[75, 97]。目前,已经有一些比较有代表性的配位聚合物在结晶过程中发生自发拆分的报道^[61-65, 78, 82]。然而在这些例子中虽然单个晶体具有同手性,但在批量中手性对称性仍然保持,即在整体范围内两个对映体晶体是等量的^[83]。这种自发拆分只是一种微观水平上的拆分,不能得到光学纯的物质。

要实现宏观水平上的完全拆分就必须打破手性对称性,具有一定的EE值,也就是发生手性对称性破缺^[83]。手性对称性破缺主要通过结晶和自催化过程实现^[56, 83-97]。其中,比较有代表性的例子是:Kondepudi等人通过搅拌操作实现了无机物质(NaClO_3 ^[83-87]和 NaBrO_3 ^[87-88])和有机物质(1,1'-联萘^[89-91])的手性对称性破缺;还有Soai等人利用自催化不对称合成了不少EE过量的有机配体^[92-94];近期Singleton等人通过均相手性放大技术,由两个非手性物质得到了大EE值的手性产物^[95]。这些杰出的例子非常鼓舞人心,然而配合物通过结晶法在手性对称性破缺方面的研究进展却相当缓慢,到目前为止只有两例报道^[96-97]。

Asakura等人首次报道了 $\text{cis-}[\text{CoBr}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Br}_2$ 配合物在水溶液中实现手性对称性破缺的现象^[96a]。这个手性配合物是通过两个非手性物质 NH_4Br 和 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\{(\text{OH})_2\text{Co}(\text{en})_2\}_2](\text{SO}_4)_2$ 在水溶液中先室温下搅拌,再水浴加热下搅拌,最终在结晶过程中得到的。重复实验中,每一次反应产物都有一定的EE值,但是EE值随机波动。平均的EE值随搅拌速度的增大而增大。另外,他们观测到手性自催化反应需要有晶体的存在:当引入少量的某种对映体晶体时,同种对映体就优先形成,EE可以高达100%;但当以溶液形式加入某种对映体时,就没有了这种偏向性。

进一步机理研究^[96b-96d, 84]发现:反应物在搅拌过程中首先迅速转化成一个没有光学活性的外消旋中间体 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{en})_2]^{2+}$,这时候没有任何结晶现象。只有在加热的时候中间体才完全转化为产物。因此手性不对称的产生

发生在从外消旋的中间体转化为产物的过程中。根据这些实验现象，他们提出了如下机理：



并且每一个手性晶体的成核速度可以表示为下述经验式：

$$\frac{dN_c}{dt} = k_p \exp[-a T^{-3} \{\ln(C/C_s)\}^2] + k_s A(C - C_s)^a$$

N_c = Number of crystal; k_p, k_s = Rate constant of

primary and secondary nucleation; a = Constant;

T = Temperature; C = Concentration;

C_s = Concentration of saturation; S = Stirring rate;

A = Total surface area

成核速度为一级成核速度和二级成核速度之和。一级成核是产生新晶体的过程，和是否存在已有晶体无关。它是个异相成核的过程，其速度取决于成核点的数目，过饱和度及温度。当开始结晶后，每一个手性晶体就对同种类型的对映体的产生起到手性选择的作用，这也就是二级成核的过程。二级

成核需要已有晶体的催化作用，它的成核速度与搅拌速度，晶体的表面积和过饱和度有关。

然而在进一步对产物聚集性质的研究中，他们提出这个体系的自催化作用并不是晶核引起的，而是产物的团簇结构引起。因为在过饱和溶液中，溶质分子可以形成团簇，这团簇大到一定的程度才会形成晶核。这些团簇是完全有可能有一定的手性，从而充当手性催化剂的。为此他们提出了“团簇模型”（cluster model）。其中每一个手性产物 ΔM 和 ΛM 分别形成团簇，催化同种对映体的形成^[96c-96d]。此外，自催化的产生被认为是结晶为共聚物形式的产物溶解度低的结果^[84]，同时在搅拌操作下，扩散和搅拌因素共同决定了EE波动值增大的空间范围^[84, 96d]（the spatial domains in which a fluctuation in ee can grow）。

Aoyama等人报道了第二个手性对称性破缺的例子，这也是目前为止唯一一个配位聚合物实现手性破缺的例子^[97]。他们以非手性吡啶衍生物——5-(9-anthracenyl)pyrimidine (1) 和 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 为原料，合成得到了同手性的螺旋配位聚合物晶体 $1 \cdot Cd(NO_3)_2 \cdot H_2O \cdot EtOH$ (2)，结构见图1-3。手性来源于两个吡啶环的扭曲。螺旋链结构通过链内水-硝酸根和乙醇-硝酸根之间的氢键作用力得到稳定，相邻螺旋链通过链间水-硝酸根的氢键连接，从而确保同手性。通过测定发现，所有的晶体具有相同的CD信号，从而确认了这个过程是同手性结晶过程。在某些少数结晶速度很快的实验中，容易出现不同的晶体生长点，往往最终只能得到外消旋混合物，为此他们认为晶体内部手性的保持是由于氢键作用，而晶体间手性的保持则是通过单核单克隆晶体生长（single-nucleation single-colony crystal growth）实现的。和其他搅拌实验一样，在这个同手性结晶的过程中形成P或M的机会也是随机的，另外这个螺旋配位聚合物的手性可以通过播种法人为控制。当把在非乙醇环境下得到的非手性产物和少量的P或M一起研磨后，放置在乙醇蒸汽中，就可以

得到和起始掺入物同手性的P或M产物。因为生命演变中的自催化过程涉及的是超分子的形成,所以这个体系的配位聚合物手性对称性破缺的研究相对来说对生命起源的研究更具有意义。

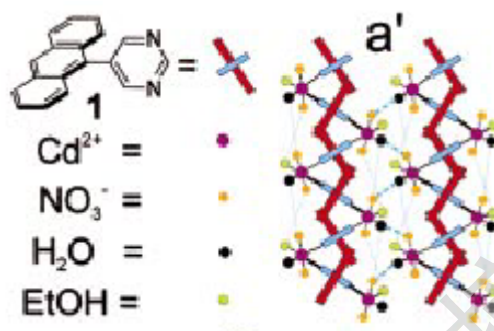


图1-2 $1 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (2)的晶体结构

虽然针对这两个体系,文献作者都提出了有相应的可能机理,但他们都承认详细的机理还有待进一步的研究。

综上所述,虽然手性配位聚合物的构筑和拆分研究具有重大的意义,但到目前为止对由非手性物质构筑手性配合物并实现手性破缺的研究仍十分欠缺,且手性破缺的机理有待于进一步研究。

鉴此,我们通过考察成核速度,挥发速度和pH值对手性铜配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4) ^[98]EE值的影响,初步探讨实现该手性配位聚合物手性破缺的机理。另外通过非手性物质,利用镍金属中心的畸变构筑了一个镍的手性配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{iminodiacetate})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5),并对其晶体结构进行解析。

1.3 利用水热反应进行有机配体合成

水热(溶剂热)合成是指在一定的温度和溶剂自生压强条件下,密闭体系中的物质利用水或其他有机溶剂进行化学反应的合成^[99-100]。在高温高压

下,水或其他有机溶剂处于临界或超临界状态,反应活性提高,物质在溶剂中的物理化学性质均有很大的变化,因此常常可以得到常规条件下难于得到的物质。目前对水热(溶剂热)合成的研究主要包括制备新材料,研究水热(溶剂热)反应机理及发展新的合成方法和技术^[100]。水热(溶剂热)合成已经成功地制备了很多重要的材料^[100],如微孔晶体,导体,化学传感器,电导材料,复合陶瓷材料,磁性材料,有机无机杂化材料和特种凝聚态材料等,同时也为生物环境科学研究起到了重要的作用,如生命起源和用于有机废物降解的超临界水的氧化过程。

其中利用水热(溶剂热)方法合成有机配体得到新颖配位聚合物的研究在配位化学和有机化学领域中得到了广泛的关注,这不仅因为配体的原位合成有利于得到常规条件下难以得到的配位聚合物,结构新颖,性质独特,而且因为这种原位合成方法为合成新有机结构和探讨有机合成新路线提供了不少思路^[101-106]。目前已经报道了不少利用水热(溶剂热)的原位合成反应,比如四唑的合成^[101-103],配体的氧化偶合,水解,取代和铜的氧化还原^[107-115]。然而至今仍没有关于利用水热(溶剂热)方法使配体发生烯烃水化反应和酯化反应,从而得到新颖的配位聚合物结构的报道。

本论文的第三部分工作利用水热合成方法得到两个新颖的配位聚合物 $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{fumarate})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{solvent})_x$ (6) 和 $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(3\text{-tert-butyl adipate})(\text{H}_2\text{O})]$ (7),配体分别在合成过程中发生了烯烃水化反应与酯化反应,这实验为配位化学和有机配体合成提供了一定的合成思路。

1.4 参考文献

- [1] Niel V, Thompson AL, Munoz MC, Crystalline-state reaction with allosteric effect in spin-crossover, interpenetrated networks with magnetic and optical bistability [J], *ANGEW CHEM INT EDIT* 2003, 42 (32): 3760-3763
- [2] Li, Hailian; Eddaoudi, Mohamed; O'Keeffe, M; Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J], *Nature*, 1999, 402 (6759): 276-279

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库